

PCT/JP00/05412

11.08.00

REC'D 25 AUG 2000

WIPO PCT

日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

09/806236

JP00/05412

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

1999年 8月12日

出 願 番 号

Application Number:

平成11年特許願第228197号

出 願 人

Applicant(s):

株式会社ニコン

PRIORITY

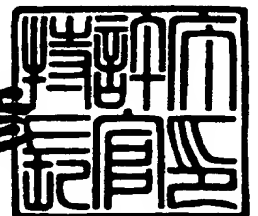
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年 6月23日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

近 藤 隆 彦



出証番号 出証特2000-3046310

【書類名】 特許願
 【整理番号】 99-00253
 【提出日】 平成11年 8月12日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C03B 20/00

【発明者】

【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内 3 丁目 2 番 3 号 株式会社ニコン
 内

【氏名】 矢島 昭司

【発明者】

【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内 3 丁目 2 番 3 号 株式会社ニコン
 内

【氏名】 平岩 弘之

【発明者】

【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内 3 丁目 2 番 3 号 株式会社ニコン
 内

【氏名】 石田 安司

【特許出願人】

【識別番号】 000004112

【氏名又は名称】 株式会社ニコン

【代表者】 吉田 庄一郎

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 005223

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 合成石英ガラスの製造方法及び熱処理装置

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

原料と燃焼ガスとをバーナから噴出して燃焼させ、ターゲット上に石英ガラスを堆積させ、透明化させてインゴット状の合成石英ガラスを得る合成工程と、前記インゴット状の合成石英ガラスまたはこれを切断加工して得られるブロック状の合成石英ガラスを 900℃以上まで昇温、保持した後、徐々に冷却する熱処理工程と、を含む合成石英ガラスの製造方法において、
前記熱処理工程の後に、急冷過程を含む急速熱処理工程を行うことを特徴とする合成石英ガラスの製造方法。

【請求項 2】

請求項 1 に記載の製造方法において、
前記急速熱処理工程が、500℃以上 1100℃以下の温度までインゴット状またはブロック状の合成石英ガラスを昇温、保持後、75℃/時以上の速度で急冷する工程であることを特徴とする合成石英ガラスの製造方法。

【請求項 3】

請求項 2 に記載の製造方法において、
前記急速熱処理工程が、前記熱処理工程が行われた熱処理炉内で合成石英ガラスを昇温、保持後、熱処理炉を大気解放して合成石英ガラスを空冷する工程であることを特徴とする合成石英ガラスの製造方法。

【請求項 4】

請求項 1 に記載の製造方法において、
前記熱処理工程と前記急速熱処理工程が連続的に行われることを特徴とする合成石英ガラスの製造方法。

【請求項 5】

請求項 1 に記載の製造方法において、
前記熱処理工程及び／又は前記急速熱処理工程において、インゴット状またはブロック状の合成石英ガラスを回転させることを特徴とする合成石英ガラスの製造

方法。

【請求項 6】

耐火物からなる炉本体と、該炉内温度を昇温するための発熱体と、前記炉内に設けられた石英ガラス載置用のステージと、ステージを昇降させるための駆動部とを有する合成石英ガラスの熱処理装置。

【請求項 7】

請求項 6 に記載の熱処理装置において、
前記ステージが回転可能であることを特徴とする合成石英ガラスの熱処理装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は合成石英ガラスの製造方法に関するものであり、特に、紫外線レーザー全般に使用される光学部材用の合成石英ガラスの製造方法に関するものである。

また、本発明は上記合成石英ガラスの製造に適した熱処理装置に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

従来、シリコン等のウエハ上に集積回路の微細パターンを露光・転写する光リソグラフィ技術においては、ステッパと呼ばれる露光装置が用いられる。

このステッパの光源は、近年の L S I の高集積化に伴って g 線 (436 nm) から i 線 (365 nm)、さらには Kr F (248 nm) や Ar F (193 nm) エキシマレーザーへと短波長化が進められている。

【0003】

L S I の一種である V L S I (超 L S I) のうちで D R A M を例に挙げれば、L S I から V L S I へと展開されていくにつれ 1 K → 256 K → 1 M → 4 M → 16 M → 64 M → 256 M → 1 G と容量が増大してゆく。このような容量の増大に伴い、パターンの加工線幅がそれぞれ 10 μ m → 2 μ m → 1 μ m → 0.8 μ m → 0.5 μ m → 0.35 μ m → 0.25 μ m → 0.18 μ m と微細な線幅が露光可能なステッパが要求されるようになってきた。

【0004】

このため、ステッパの投影レンズには、高い解像度と深い焦点深度が必要とされる。一般に、ステッパの照明系あるいは投影レンズとして用いられるレンズ素材は、i線では主に高透過率化した多成分の光学ガラスが、KrF及びArFエキシマレーザーでは従来の光学ガラスにかえて合成石英ガラスやCaF₂（蛍石）等のフッ化物単結晶が用いられている。

【0005】

特に16M以上の大容量のVRAM、0.25 μ mマクロプロセッサ等の量産ラインには、エキシマレーザーを用いたステッパが導入されている。このような微細な線幅の露光が可能なステッパーに用いられる紫外線リソグラフィー用光学素子（照明あるいは投影光学系に用いられるレンズ素材）としては、紫外域での高透過率を達成するために、高純度な合成石英ガラスが用いられる。

【0006】

この合成石英ガラスの製造方法の一つとして火炎加水分解法（直接法とも呼ばれる）が知られている。

火炎加水分解法は、合成石英ガラスの原料となるケイ素化合物をバーナーからの火炎内へ酸水素炎と共に供給し、加水分解反応させシリカ微粒子を合成、堆積させると同時に熔融ガラス化する合成石英ガラスの製造方法である。

【0007】

この合成方法を実現する石英ガラスの製造装置は、いわゆるベルヌーイ炉に類似した構造で、1000℃以上の高温に保ちながら合成を行うものである。この方法で製造された合成石英ガラスは、1000℃以上の高温領域から常温まで一気に放冷される。この後、インゴットとして取り出された合成石英ガラスは、適宜切断加工後丸め加工が行われ、アニール（徐冷）過程を含む熱処理工程等が行われた後、ブロック材として採取される。このブロック材は、径方向の屈折率均質性を検査後、レンズ形状に加工され、コート処理後、紫外線リソグラフィー用光学部材として使用可能となる。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

近年、ステッパにおいてはウェハ面上により微細なマスクパターン像を転写する、すなわち解像度を向上させるために、光源の波長を短くすることが提案されている。

例えば、これまでの g 線 (436 nm) や i 線 (365 nm) から、 KrF (248 nm) や ArF (193 nm) エキシマレーザへと短波長化が進められているが、このような短波長のエキシマレーザを用いた投影露光においては、より微細なマスクパターンを得ることを目的としているため、透過率や屈折率の均質性について、より高い特性をもつ材料が用いられている。

【0009】

しかしながら、そのような高い特性を持つ材料であっても、光学系に組み上げたとき、所望の解像度が得られないことがあった。

そこで、本発明は、高い解像度を得ることが可能な投影露光装置 (ステッパ) の光学素子として用いるのに適した合成石英ガラスの製造方法及びこれに適した熱処理装置を提供することを目的とする。

【0010】

【発明を解決するための手段】

本発明者らはまず、光学素子を構成する材料の歪が、投影露光装置の解像度に大きく影響することを突き止めた。歪の大きさと解像度の関係は、本発明者らが既に特開平 8-107060 において示してある。これによれば、歪 (複屈折) の大きさ (絶対値) が 2 nm/cm 以下、分布が中央対称であることにより、投影光学系の設計性能に近い解像度が得られることが示されている。

【0011】

ところが、解像度に対する要求がさらに高まり、光源としてより短波長の光を用いたり、光学部材として大口径かつ厚みのあるものを用いた場合には、上記発明では不十分である。従来の光学部材において所望の光学性能が得られない原因として、光学部材 1 枚 1 枚の歪の径方向における分布 (パターン) が光学系全体では積算され、結果として光学系全体での光の波面に乱れを生じさせ、投影露光装置の解像度に大きな影響を与えていることを見いだした。

【0012】

そこで、本発明者は歪みの分布を良化させるための手段として熱処理（アニール）工程に着目した。従来の熱処理工程は、特開平 7-113902 で示されているように回転可能なテーブル上にブロック状の合成石英ガラスをセットし、壁面に設置されたヒータにより加熱するものである。この装置を用いて熱処理を行う場合、歪みを改善するためには、なるべく遅い降温速度で冷却することが常識であった。これは、冷却過程における温度分布に起因する歪みが、降温速度が遅ければ遅い程小さくなるからである。しかしながら、より厳密な歪みの管理がなされてくると、このような熱処理では歪みを除去することができない石英ガラスがあることがわかった。これは、冷却過程における温度分布以外にも、合成石英ガラスに歪みをもたらす要因があることによると考えられる。その歪みをもたらす要因とは、合成時に与えられる熱履歴や、不純物分布などと推定される。

【0013】

本発明者らはそこで、このような冷却時の温度分布以外に起因する歪みを緩和する手法を研究した結果、急冷過程を含む急速熱処理工程を行うことによってこのような歪みを低減できることを見いだした。

本発明は、合成工程と、通常の熱処理（アニール）工程の後に急冷過程を含む急速熱処理工程を行うことを特徴とするものである。

【0014】

また、歪みの径方向のパターンが回転対称性の石英ガラスは、その石英ガラスを用いて光学系を組み上げたとき、個々の石英ガラスの歪みの影響が光学系全体で相殺されて、光学系全体として歪みの分布の少ないものが得られる。そこで、本発明の合成石英ガラスの製造方法においては、好ましくは合成、熱処理、急速熱処理の各工程において合成石英ガラスの回転を行うことで歪みが回転対称性を有する合成石英ガラスを製造する。

【0015】

【発明の実施の形態】

以下に、本発明の合成石英ガラスの製造方法について説明する。

図 2 に、直接法による合成石英ガラスの製造装置を示す。

バーナ 11 は石英ガラス製の多重管構造のものであって、炉の上部からターゲット

ット 12 にその先端部を向けて設置されている。炉壁は炉枠 14 及び耐火物 13 により構成されており、観察用の窓（図示せず）、I R カメラ監視用窓 15、及び排気系 16 が設けられている。炉の下部には、インゴット 17 形成用のターゲット 12 が配設されており、ターゲット 12 は、支持軸 18 を介して炉の外にある X Y ステージ（図示せず）に接続されている。支持軸 18 はモータにより回転可能とされており、X Y ステージは X 軸サーボモータおよび Y 軸サーボモータにより X 方向および Y 方向に 2 次元的に移動可能とされている。

【0016】

バーナ 11 から酸素含有ガス、水素含有ガスが噴出され、これが混合され火炎を形成する。酸素含有ガス及び水素含有ガスを燃焼ガスと称する。この酸水素火炎中に原料のケイ素化合物をキャリアガスで希釈してバーナの中心部から噴出させると、原料が加水分解されて石英ガラス微粒子（スート）が発生する。これを、回転、揺動するターゲット上に堆積させ、これと同時に溶融・ガラス化することにより、インゴット状の透明石英ガラスが得られる。このとき、インゴット上部は火炎に覆われており、インゴット上部の合成面の位置を常にバーナから等距離に保つようにターゲットが Z 方向に引き下げられる。合成終了後はバーナからの燃焼ガスの供給を即時に停止するため、インゴットは急冷状態に陥る。よって、このような装置を使用し、採取されたインゴットは、熱衝撃を受け、内部に歪みを有している。このため、インゴットから所望のサイズのブロック状合成石英ガラスを切り出しあるいはインゴット形状のまま、まず特開平 7-113902 に示されるような熱処理を行う。

【0017】

熱処理工程は、歪みが緩和される十分に高い温度例えば 900℃ 以上まで昇温し一定時間保持し、徐々に冷却するアニール操作を行う。

この熱処理の後、本発明の製造方法においてはブロック状あるいはインゴット状の合成石英ガラスの急速熱処理を行う。急速熱処理を行うことにより、石英ガラス中の歪みの影響が緩和され、中心部の歪が実質的にゼロで、中心部以外に極値を持たないスムーズな径方向の歪の分布を有する石英ガラスを得ることができる。急速熱処理工程における保持温度は 500℃ 以上 1100℃ 以下が好ましい

。500℃以下である場合には歪みの低減に関する十分な効果が得られ難く、1100℃以上であると石英ガラス表面が変質し、また含有ガスが放出される等の物性変化が起きる可能性がある。さらに好ましくは600℃以上900℃以下である。保持時間は、保持温度にもよるが、通常の熱処理工程と比較して短い保持時間例えば数分から1時間程度が好ましい。急冷過程では、降温速度を75℃/時以上とすると十分な効果が得られる。

【0018】

また、通常の熱処理（アニール）工程と急速熱処理工程とを、熱処理工程の冷却時にガラスの出し入れすることなく連続的に行うことによりアニールの降温過程の時間を短縮することも可能となり、熱処理条件の選択の幅も広がる。例えば、アニールの降温過程で急速熱処理をすること（図5）、アニール終了後急速熱処理すること（図6）など自由に行うことが可能である。

【0019】

また、本発明における急速熱処理工程は、アニール処理後に急速に熱衝撃をガラスに与えるもので、その冷却手段は水冷等でもよいが、急冷が実施できる機能を備えた熱処理装置を用いてアニール処理後、急速熱処理を連続的に行うことが好ましい。このような熱処理装置は図1に示してある。

以下、実施例を用いて本発明を詳細に説明する。

【0020】

【実施例】

図2に示すような装置を用いて、合成石英ガラスインゴットを合成し、切断・丸め加工を施し、 $\phi 300$ 、 $t 80$ のブロックを得る。得られたブロックを熱処理（アニール）工程で処理する。図1に示す本発明による熱処理装置（アニール炉）1は、金属製の炉枠2内部に耐火ボード3を貼り、耐火ボード3には発熱体4が埋め込まれていて炉内の昇温を行う。また、ステージ5は回転と同時に降下が可能となるような構造となっている。このステージ5の昇降はジャッキ型の構造で、電磁シリンダー（図示せず）によって駆動され昇降する。また、ステージ5上は、耐火ボード3'の上に耐火レンガ6を設置し、その上部には石英ガラス板7が置かれている。この石英ガラス板7の上部に同じ石英ガラス製の内径 $\phi 500$

mm、高さ200mm、厚さ10mmの筒8が設置される。その内部に、仕切りとなる石英ガラス板9を挟んで得られた2つのブロック(A, B)を設置する。ブロックA上部には、石英ガラス板10により蓋をし1000℃、10h保持、10℃/h降温、500℃以下で放冷しアニールを行った(熱処理工程)。引き続き同じのアニール炉を使用し、800℃、30min保持後ステージを下げることでブロックを大気に解放し、急冷(空冷)する急速熱処理を行った(急速熱処理工程)。

【0021】

これにより得られたブロックの歪みを測定した。歪みの測定は、位相変調法により行った。結果を図3に示す。なお本発明では、光学部材の歪の評価として進相軸の向きを考慮し、進相軸の方向が部材の直径と平行な場合にはプラス、垂直な場合にはマイナスと表現し、その程度(大きさ)を数値で表現することとした。

結果は、Aに関しては、歪みの最大値が0.3nm/cmであり中心部以外に極値を持たない分布となった。Bに関しても歪みの最大値が-0.2nm/cmで同様に中心部以外に極値を持たない分布となった。次に、このように急速熱処理を施したもので、実際にそれぞれの光学部材を所望のレンズ形状に加工し、ステッパの投影光学系を組み上げたところ、この投影露光装置は0.19μm程度の良い解像度が得られた。

【0022】

【比較例】

実施例と同様の合成方法で得られた2つのブロック(C, D)を同様のアニール炉を使用し、1000℃、10h保持、10℃/h降温、500℃以下で放冷しアニール処理を施したブロックを急速熱処理せずに歪みを測定した。結果を図4に示す。Cに関しては、歪みがマイナス方向に緩やかに下がって行く中心部以外に極値を持たない分布であり、歪みの最大値が-3.1nm/cmであった。Dに関しては、プラス方向の極値を持つ分布で歪みの最大値が2.3nm/cmとなっていた。このような処理を施したブロックを所望のレンズ形状に加工し、ステッパの投影光学系を組み上げたが、投影光学系全体の波面収差は測定範囲を

はるかに越えており、測定不可能であった。すなわち、投影光学系の調整を行うことができず、所望の性能を有する投影光学系を組み上げることができなかった。

【 0 0 2 3 】

【発明の効果】

以上のように、本発明の製造方法によれば、歪みが低減された合成石英ガラスを得ることが可能となり、この合成石英ガラスは特に紫外線レーザを光源とする装置の光学部材として有用である。

また、本発明の熱処理装置によればアニール処理工程と、急速熱処理工程を同じ装置で連続的に行うことが可能となり、製造のリードタイムを短縮し、ブロックの運搬の必要もなく安全に作業を進行させることが実現できる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明にかかる熱処理装置の一例を示す図である。

【図 2】 本発明にかかる合成石英ガラスを製造するための装置の一例を示す図である。

【図 3】 本発明の実施例における歪み分布のグラフである。

【図 4】 本発明の比較例における歪み分布のグラフである。

【図 5】 本発明にかかる熱処理工程のアニール処理中に急速熱処理を開始する際の温度スケジュールの一例である。

【図 6】 本発明にかかる熱処理工程のアニール処理後に急速熱処理を開始する際の温度スケジュールの一例である。

【符号の説明】

-
- 1 熱処理装置の全体
 - 2 炉枠
 - 3 耐火ボード
 - 4 発熱体
 - 5 ステージ
 - 6 耐火レンガ
 - 7 石英板（底）

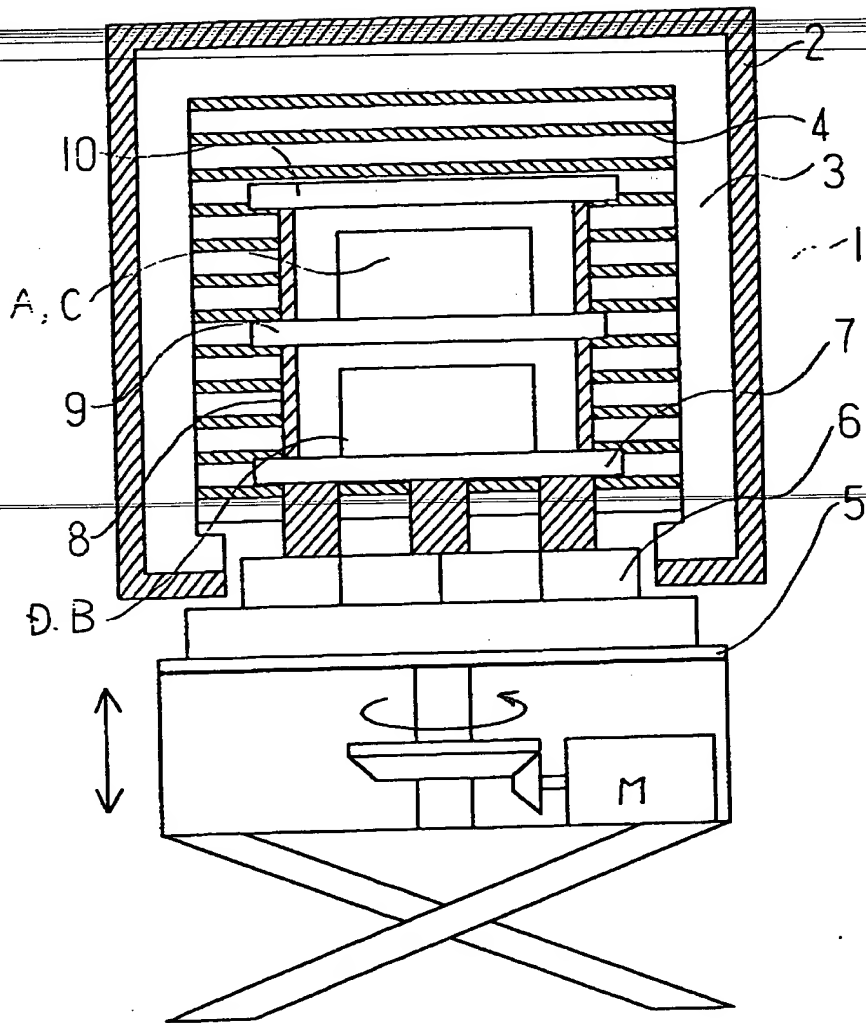
- 8 筒（石英製）
 - 9 石英板（蓋及び底）
 - 1 0 石英板（蓋）

 - 1 1 バーナ
 - 1 2 ターゲット
 - 1 3 耐火物
 - 1 4 炉枠
 - 1 5 I Rカメラ用窓
 - 1 6 排気系
 - 1 7 石英ガラスインゴット
 - 1 8 支持軸
-

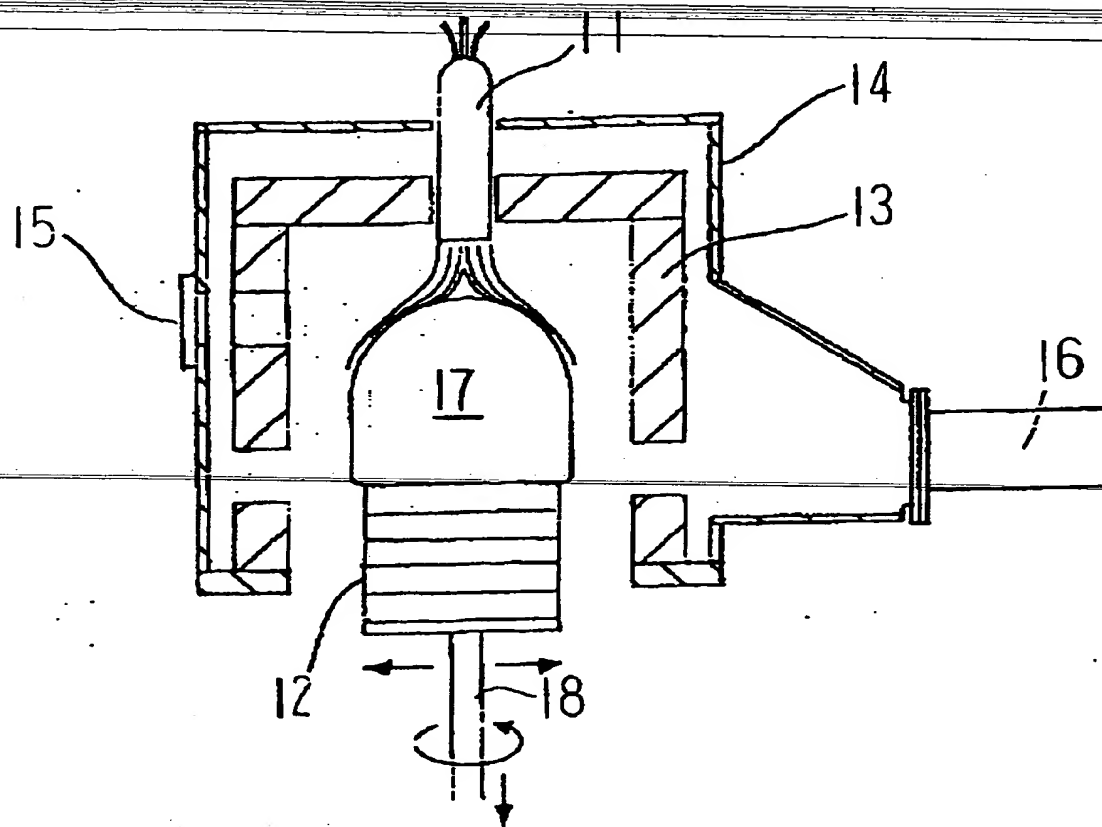
以上

【書類名】 図面

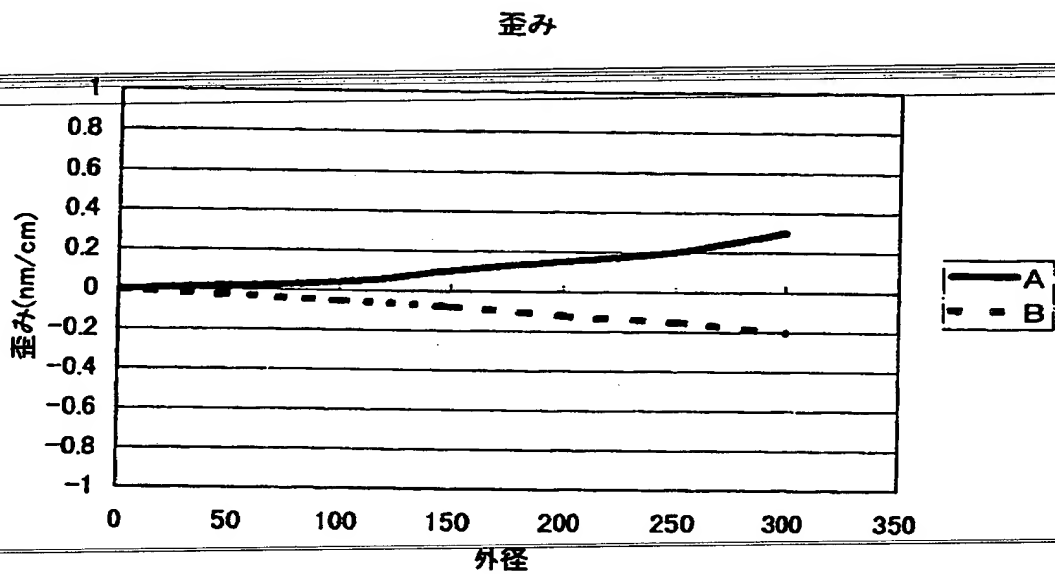
【図 1】



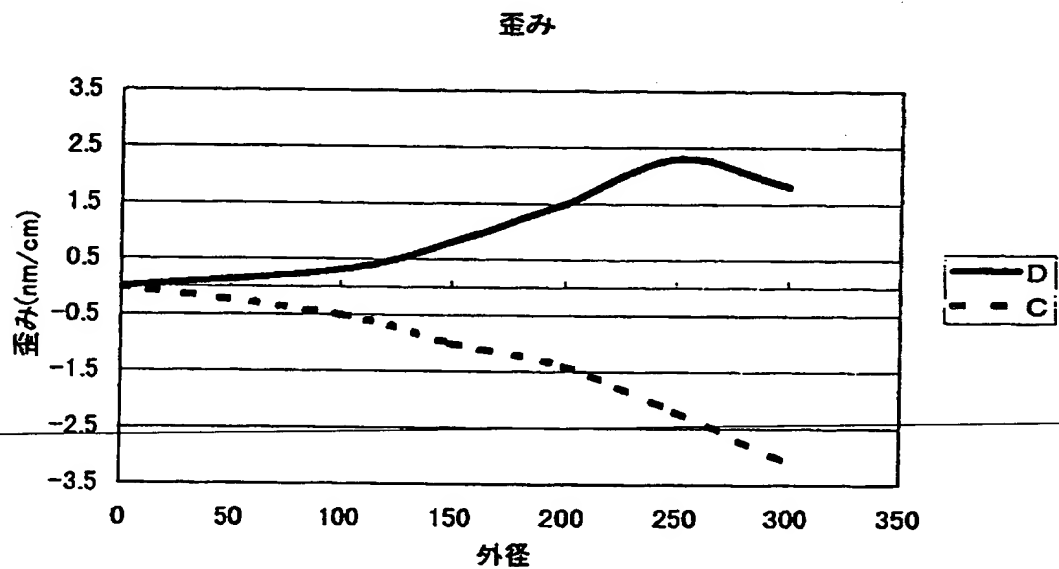
【図2】



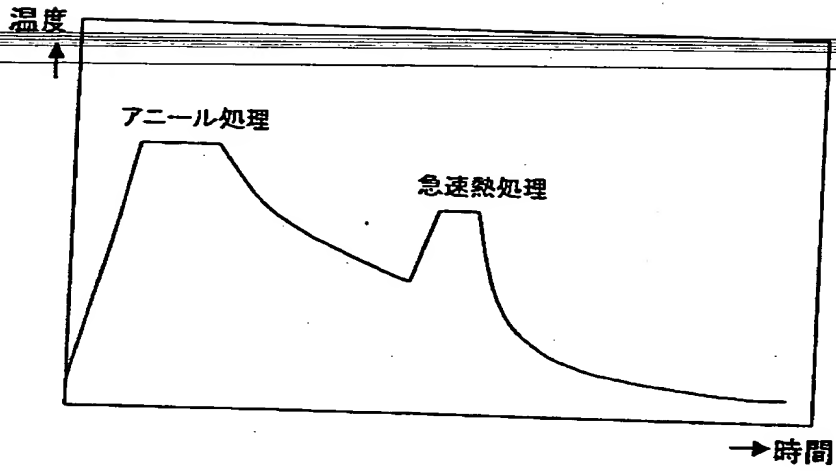
【図 3】



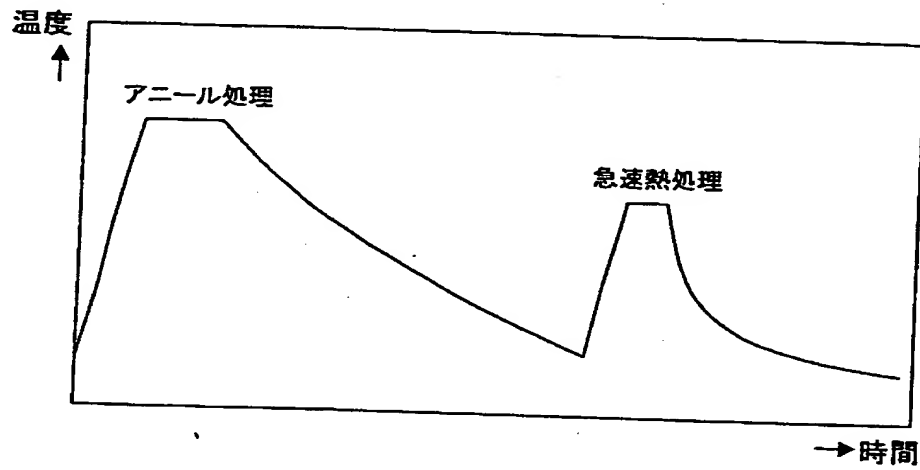
【図 4】



【図 5】



【図 6】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 投影露光装置の光学系において、光学部材 1 枚 1 枚の歪みの径方向における分布（パターン）が光学系全体で積算され、結果として光の波面に乱れを生じさせ、投影露光装置の解像度に大きな影響を与える。

【解決手段】 合成、熱処理（アニール）した合成石英ガラスに対して急冷過程を含む急速熱処理工程を行うことによって歪みを低減する。

【選択図】 図 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000004112]

1. 変更年月日 1990年 8月29日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都千代田区丸の内3丁目2番3号

氏 名 株式会社ニコン